

**PATENT ABSTRACTS OF JAPAN**

(11)Publication number : 09-176892

(43)Date of publication of application : 08.07.1997

(51)Int.Cl.

C25D 11/04

C25D 11/06

(21)Application number : 07-349174

(71)Applicant : RICOH CO LTD

(22)Date of filing : 20.12.1995

(72)Inventor : IKEDA KUNIO

**(54) ANODIZATION METHOD AND DEVICE THEREFOR****(57)Abstract**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a novel anodization method by which a film is formed with the physical properties such as hardness controlled stepwise or gradually from the aluminum base material side toward the surface layer (oxide film) or vice versa.

**SOLUTION:** A metallic base material is electrolyzed stepwise or continuously by using  $\geq 2$  kinds of electrolytes each consisting of sulfuric acid, oxalic acid, chromic acid, etc., and having a concn. different from one another, the base material is electrolyzed stepwise or continuously with the electrolytes having a different temp. from one another or the base material is electrolyzed stepwise or continuously with the electrolytes having the different concn. and temp. to impart a hardness difference stepwise or alternately from the base material toward the surface oxide layer or vice versa.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination] 14.05.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 19.06.2001

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-176892

(43) 公開日 平成9年(1997)7月8日

(51) Int. Cl. <sup>4</sup>	識別記号	片内整理番号	P I	技術表示箇所
C 2 5 D 11/04 11/06	3 0 2		C 2 5 D 11/04 11/06	3 0 2

審査請求 未請求 請求項の数 3 F D (全 7 頁)

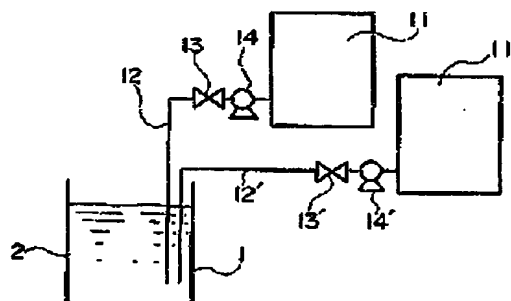
(21) 出願番号	特願平7-349174	(71) 出願人	000008747 株式会社リコー 東京都大田区中馬込1丁目3番6号
(22) 出願日	平成7年(1995)12月20日	(72) 発明者	池田 邦夫 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内
		(74) 代理人	弁理士 池浦 敏明 (外1名)

(54) 【発明の名称】 陽極酸化法及び装置

(57) 【要約】

【課題】 硬度などの膜物性をアルミニウム母材側から表面層（酸化膜）側へ、あるいは、それとは逆に、段階的に又は傾斜的に成膜・制御できるようにした新規な陽極酸化法を提供する。

【解決手段】 電解液が硫酸、磷酸、クロム酸などであって濃度差のある2種類以上で段階的あるいは連続的に電解するか、前記電解液に温度差をもたせその2種類以上で段階的あるいは連続的に電解するか、又は、これら液濃度と液温度の異なる電解液をおりまぜて段階的あるいは連続的に電解するかして、金属母材側から表面酸化層側へ（表面酸化層側から金属母材側へを含む）段階的あるいは交互に硬度差を付与することを特徴とする陽極酸化法。



1 電解槽  
2 電解液  
11 11' 貯蔵槽  
12 12' 配管  
13 13' バルブ  
14 14' 液送ポンプ

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 電解液中で金属母材を陽極として電解することにより該金属母材の表面に酸化膜を形成する陽極酸化法において、該金属母材側から該表面酸化膜側へ段階的にもしくは交互に硬度差を設けるようにすることを特徴とする陽極酸化法。

【請求項2】 該電解液が硫酸、酢酸、クロム酸などであって濃度差のある2種類以上で段階的あるいは連続的に電解するか、該電解液の温度に温度差をもたせその2種類以上で段階的あるいは連続的に変えるようにして電解するか、又はこれら濃度差と温度差を有する電解液をおりまぜて段階的あるいは連続的に電解する請求項1記載の陽極酸化法。

【請求項3】 液濃度及び液温度が異なる2種類以上の電解液を収納した複数の電解液貯蔵と、少なくとも1つの電解液槽とが、該電解液貯蔵から該電解液槽に電解液の輸送が行なわれるように、パイプで連絡されていることを特徴とする陽極酸化装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は陽極酸化法及び装置に関する。

## 【0002】

【従来の技術】陽極酸化法及び装置は、広範な分野において用いられており、特に各種金型、軸受、歯車、複合シリンダーなどの耐摩耗性を重視する分野では表面改質法が硬質陽極酸化法によりなされている。例えば鋳造易的な試作型や少量の成形ロットの場合、設計変更への対応や金型加工費用の低減を目的にアルミニウム金型が用いられる試みがある。しかし、アルミニウム母材は硬度も低くガラス繊維や炭素繊維入り樹脂ではアルミニウム表面が摩耗し、期待した程のショット数が得られないという不具合があり、めっき、陽極酸化、イオンブレイディングなどの表面改質が試みられている。

【0003】その幾つかをあげると、特開昭56-115236号では合成樹脂用インジェクション金型の製造にA1合金(75S、17S、16S)の硬質アルマイト法が採用され、ここでは電解液に11~15%のH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(液温0~10℃)が用いられ、電流密度2A/dm<sup>2</sup>、電解時間60~80分、浴電圧13Vの条件で、ピッカース硬度(HV)400以上が得られるとしている。また、特開平1-108015号ではプラスチック射出成形用金型の製造にA1合金の硬質アルマイト法が採用され、ここでは電解液に18%のH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(液温10℃)が用いられ、電流密度1A/dm<sup>2</sup>、浴電圧20Vの条件で、ピッカース硬度250以上が得られるとしている。

【0004】しかし、従来の陽極酸化法では使用する電解液の温度、濃度を一定にして処理を行っており、その結果、低温処理における硬質膜(硬質アノード酸化皮

膜)を得る操作では母材アルミニウムとの急激な物性変化(例えば、体積膨張率など)により皮膜、ワレを生じることが多く、また、繰返し冷熱を繰返すような応用例あるいは衝撃を伴う部品の応用ではワレ、膜剥れを生じることが多く見受けられた。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、硬度などの膜物性をアルミニウム母材側から表面層(酸化膜)側へ、あるいは、それとは逆に、段階的に又は傾斜的に成膜・制御できるようにした新規な陽極酸化法、及びその方法の実施に有用な装置を提供することにある。本発明の他の目的は軟質酸化膜は勿論のこと、耐衝撃性と耐摩耗性とにすぐれた硬質酸化膜が容易な手段で得られるようにした陽極酸化法及びその方法の実施に有用な装置を提供することにある。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、電解液中で金属母材を陽極として電解することにより該金属母材の表面に酸化膜を形成する陽極酸化処理法において、該金属母材側から該表面酸化膜側へ段階的にもしくは交互に硬度差を設けることを特徴とする陽極酸化法が提供される。また本発明によれば、電解液が硫酸、酢酸、クロム酸などであって濃度差のある2種類以上で段階的あるいは連続的に電解するか、前記電解液に温度差をもたせその2種類以上で段階的あるいは連続的に電解するか、又は、これら液濃度と液温度の異なる電解液をおりまぜて段階的あるいは連続的に電解するかして、金属母材側から表面酸化層側へ(表面酸化層側から金属母材側を含む)段階的にあるいは交互に硬度差を付与することを特徴とする陽極酸化法が提供される。

【0007】更に、本発明によれば、液濃度及び液温度が異なる2種類以上の電解液を収納した複数の電解液貯蔵と、少なくとも1つの電解液槽とが、該電解液貯蔵から該電解液槽に電解液の輸送が行なわれるように、パイプで連絡されていることを特徴とする陽極酸化装置が提供される。

【0008】以下に本発明をさらに詳細に説明する。図4は、従来法の陽極酸化処理における装置構成ならびに結線を示しており、1は電解槽、2は電解液、3は陰極板、4は陽極(母材)、5は電源、6は電流計、7は電圧計、8は冷却機、9は攪拌器、10は結線である。なお、これらの符号は図1に示される本発明の装置にもそのまま当てはまるものである。

【0009】一般に、陽極酸化法においては、図4にみられるように、電解液中でアルミニウム部品を陽極として電気分解すると、アルミニウム部品の表面に酸化膜が形成される。例えば、電解液として10~20容量%程度の硫酸水溶液を用い、約20℃の温度でアルミニウム材料を陽極酸化すると表面に耐食性や耐摩耗性に優れた電解液の種類や濃度、処理液温度などの操作により、ビ

ッカーズ硬度で300~450程度の硬質膜を容易に得ることができ、耐食/耐摩耗性膜として工業的に多用されている。一般に、膜硬度は、電流密度、液濃度、液温度に影響され、硫酸浴において硬質膜を得るには、比較的薄い液濃度で低温で電解することが周知である。だが、このような従来法には前述のような欠点がある。

【0010】そこで、硫酸電解液を用いた例によって本発明の陽極酸化法の説明を進めることにする。既述のように、硫酸浴による硬質陽極酸化法では、硫酸濃度と処理温度及び電流密度が膜の硬さを左右する（但し、同一膜厚としたとき）。図2に示したように、まず、温度差及び温度差のある2種類の電解液を用いる。図2aは硫酸10容量%溶液、液温5℃とする。図2bは硫酸15容量%溶液、液温20℃である。温度はそれぞれ±1℃に保持できるようにした。これらを図1に示した装置構成のように結線する。アルミニウム部品を陽極とし（図示されていない）、図2aで一定時間陽極酸化した後、直ちに図2bの電解液に移し引き続き陽極酸化する（図2c）。所望の膜厚まで一定時間電解後、追電を止め電解液中よりアルミニウム部品を取り出す。このようにして得られた陽極酸化膜の断面を観察すると、アルミニウム母材の上に図2aの電解液で陽極酸化した軟質層、さらに、その表面に先の図2bの電解液で陽極酸化した硬質層が連続して形成されていることがわかる（図3、及び図5として添付した顕微鏡写真）。

【0011】さらに、このものを図2aの電解液で陽極酸化処理すると図6として添付した顕微鏡写真に示したように、アルミニウム母材側から硬質層（膜）、軟質層（膜）、硬質層（膜）の三層からなる膜構造の陽極酸化膜が得られた。図2において、先に図2b液、その後、図2a液で陽極酸化すると、軟らかい陽極酸化膜の下に硬質層の陽極酸化膜、アルミニウム母材と断面的に連続して連続した膜を付与することができる。陽極酸化条件としては、電解液濃度は5~25容量%、電流密度は0.5~10A/dm<sup>2</sup>、浴電圧15~30Vである。

【0012】このようにして得られた陽極酸化膜とアルミニウム母材の断面観察を行なった結果、二層構造あるいは三層構造の陽極酸化膜が形成されている（図5、図6）。図5において断面硬度を測定した結果、硬質層はビッカース硬度でHV（0.025）350に対し、軟質層はHV（0.025）200であった。本発明の陽極酸化膜の耐衝撃性については、ビッカース圧子を当接させた時のクラックの発生の有無を代用特性として評価した。従来法及び本発明の硬質陽極酸化膜表面の垂直方向に300gf荷重のビッカース圧子を静かに当接させた時のクラック発生について調査した。従来法では圧跡部を起点としてクラックが広がっている（図8として添付した顕微鏡写真）のに対し、本発明により得られる陽極酸化膜ではクラックが発生しておらず、耐衝撃性に優れることがわかった（図7として添付した顕微鏡写

真）。

【0013】これまでの説明は図2aの電解液（5℃、10容量%のH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>）、図2bの電解液（20℃、15容量%のH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>）を用いて行なった例（液温、濃度ともに異にした例）であるが、例えば液温を一定にして温度を変えた2種類以上の電解液を用いることや、濃度を一定にして液温を変えた2種類以上の電解液を用いることも当然行なわれる。

【0014】本発明の陽極酸化を行なう装置としては、予め2以上の異なる電解液（槽）を並べておき順次連続して電解を行なう装置が用意される。図示されていないが、陽極酸化部品（製品/ワーク）や陽極酸化治具などの移動やハンドリングは、手動もしくは自動キャリア装置等による場合もあり、陽極酸化する対象部品の生産個数などで選ばれる。図1は1つの電解槽1と2つの電解液貯蔵槽11、11'からなり、配管12、12'、バルブ13、13'、液送ポンプ14、14'を接続して、バルブ13、13'と液送ポンプ14、14'の操作で自動的に電解液の出し入れできるようにした陽極酸化装置の概念図である。

【0015】

【実施例】次に実施例をあげて本発明をさらに具体的に説明する。

【0016】（A液）液温20℃、濃度10容量%のH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、

（B液）液温20℃、濃度15容量%のH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、

（C液）液温5℃、濃度10容量%のH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、

（D液）液温15℃、濃度15容量%のH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、

【0017】実施例1

アルミニウム金型（キャビティ部）をA液により電流密度1A/dm<sup>2</sup>、浴電圧20Vで20分電解処理した後、B液を用い電流密度及び浴電圧は同じにして20分電解処理した。その結果、アルミニウム金型表面にビッカース硬度HV（0.025）が200の軟質層、300の硬質層が形成された。

【0018】実施例2

A液、B液での電解処理の順序を逆にした以外は実施例1とまったく同様にして二層からなる陽極酸化膜を形成させた。その結果、実施例1とは異なり、軟質層、硬質層の位置が逆転しているのが認められた。

【0019】実施例3

アルミニウム金型（キャビティ部）をC液により電流密度1A/dm<sup>2</sup>、浴電圧20Vで20分電解処理した後、B液を用い電流密度及び浴電圧は同じにして20分電解処理した。その結果、アルミニウム金型表面にビッカース硬度HV（0.025）が200の軟質層、350の硬質層が形成された。

【0020】実施例4

B液、C液での電解処理の順序を逆にした以外は実施例3とまったく同様にして二層からなる陽極酸化膜を形成

(4)

特開平9-176892

5

させた。その結果、実施例3とは異なり、軟質層、硬質層の位置が逆転しているのが認められた。

#### 【0021】実施例5

アルミニウム金型（キャビティ部）をC液により電流密度1 A/dm<sup>2</sup>、浴電圧20 Vで20分電解処理を行った後、この電解液（C液）の温度を0.5℃/分の割合で上昇させながら更に電解処理を30分行った。この電解液の昇温は電解液を電解槽から貯蔵槽さらに電解槽へ循環させるようにするとともに貯蔵槽にヒータをとりつけることにより行なった。その結果、アルミニウム金型側から表面側にかけて徐々に硬度の増した酸化膜が形成された。

#### 【0022】実施例6

アルミニウム金型（キャビティ部）をC液により電流密度1 A/dm<sup>2</sup>、浴電圧20 Vで15分電解処理した後、D液を用い電流密度及び浴電圧は同じにして15分電解処理し、更に、B液を用いこれも電流密度及び浴電圧は同じにして15分電解処理した。その結果、アルミニウム金型側から表面側にかけて、ピッカース硬度HV（0.025）が200の軟質層、250の軟質層、350の硬質層が形成された。

#### 【0023】比較例1

A液のみで実施例1と同じ条件で電解処理を30分行った。その結果、ピッカース硬度HV（0.025）が250程度の単一の硬さの陽極酸化膜となった。

#### 【0024】比較例2

B液のみで実施例1と同じ条件で電解処理を30分行った。その結果、ピッカース硬度HV（0.025）が200程度の単一の硬さの陽極酸化膜となった。

#### 【0025】

【発明の効果】請求項1の発明によれば、アルミニウム母材側から酸化膜表面層、あるいはその逆で段階的、傾斜的に硬度差もしくは他の物性を変化させるように陽極酸化膜が形成できるので、軟質膜では耐衝撃性を、硬質膜では耐摩耗性の一種の膜で複合的特性が得られる。加えて、表面から母材側へと段階的に硬度差を設けるようにすることで皮膜クラックの発生が少なくなる。また、母材から酸化膜表面層に向けて、あるいは、その逆で段階的に硬度差を設けるように複合的に膜を構成させれば、硬質層は耐摩耗層、軟質層は衝撃吸収層として働くようになり膜のワレ、剥れなどの不具合が高信頼性の陽極酸化膜が得られる。特に、ガラスフィラー入りの射出

5

成形用アルミニウム金型のように耐摩耗性と耐衝撃性が求められるような場合、本発明の陽極酸化法によれば金型耐摩耗性は表面の硬質層が機能し、金型として衝撃吸収は中間層の軟質層が働くので総合的に耐久性のあるアルミニウム金型を得ることができる。請求項2の発明によれば、成膜パラメータである液濃度、液温度を段階的、傾斜的に制御するのみで前記の複合的、傾斜的物性の陽極酸化膜を得ることができる。請求項3の発明によれば、特殊な装置、電解液を用いることなく従来浴の構成で2種以上の濃度、温度の電解液を用意し、順次、陽極酸化処理を重ねて行なうだけで前記複合的陽極酸化膜を得ることができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の装置の概略を説明するための図。

【図2】本発明方法を実施例に即して説明するための図。

【図3】本発明により得られる陽極酸化膜の一例の概略図。

【図4】従来の陽極酸化処理装置の構成図。

【図5】本発明により得られた陽極酸化膜の一例の顕微鏡写真。

【図6】本発明により得られた陽極酸化膜の一例の顕微鏡写真。

【図7】従来法で形成される陽極酸化膜の一例の顕微鏡写真。

【図8】従来法で形成される陽極酸化膜の一例の顕微鏡写真。

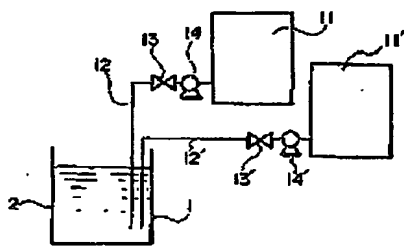
#### 【符号の説明】

- 1 電解槽
- 2 電解液
- 3 陰極板
- 4 陽極（部品）
- 5 電源
- 6 電流計
- 7 電圧計
- 8 冷却機
- 9 攪拌機
- 10 結線
- 11、11' 貯蔵槽
- 12、12' 配管
- 13、13' バルブ
- 14、14' 送液ポンプ

(5)

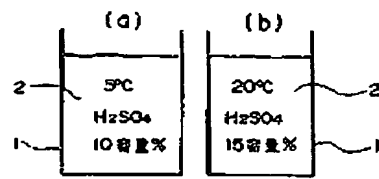
特開平9-176892

【図1】

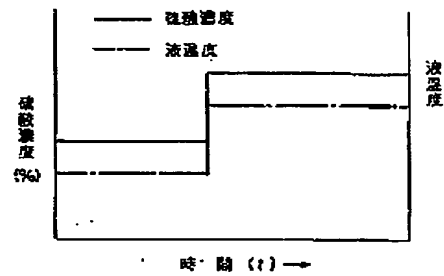


- 1 電解槽  
2 電解液  
11 11' 陰極  
12 12' 配管  
13 13' バルブ  
14 14' 循環ポンプ

【図2】



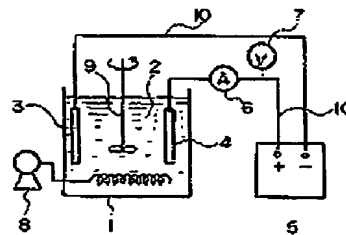
(c)



【図3】



【図4】



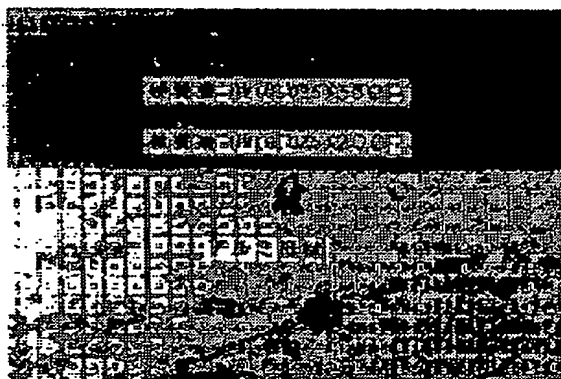
- 3 陰極板  
4 陽極 (部品)  
5 電源  
6 電流計  
7 電圧計  
8 冷却機  
9 攪拌機  
10 粘棒

(5)

特開平9-176892

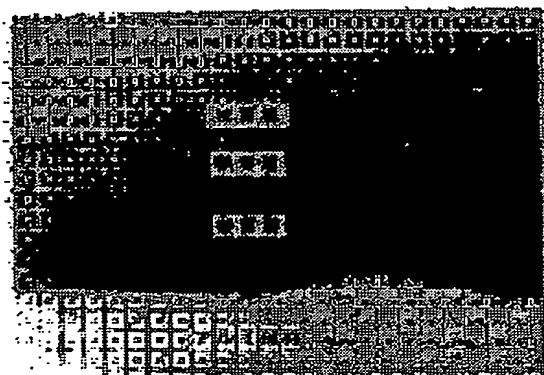
【図5】

図5 代用写真



【図6】

図6 代用写真



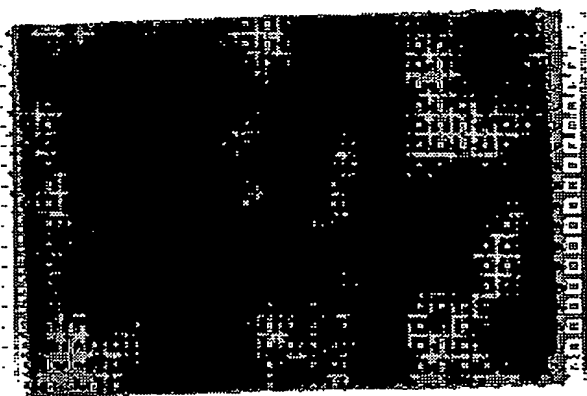
Best Available Copy

(7)

特開平9-176892

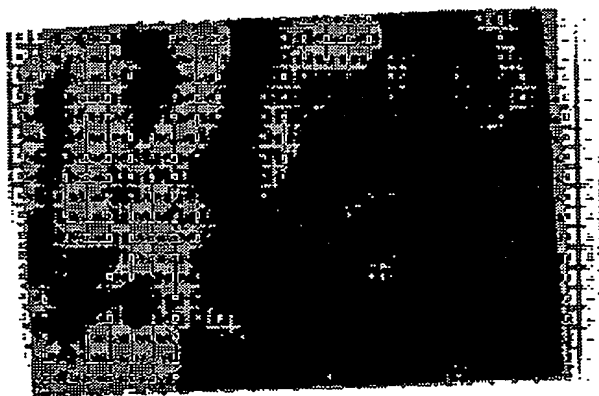
【図7】

図7は、図7の図面



【図8】

図8は、図8の図面



Best Available Copy



特開平9-176892

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第4区分

【発行日】平成13年2月20日(2001. 2. 20)

【公開番号】特開平9-176892

【公開日】平成9年7月8日(1997. 7. 8)

【年号号数】公開特許公報9-1769

【出願番号】特願平7-349174

【国際特許分類第7版】

C25D 11/04 302

11/06

【F I】

C25D 11/04 302

11/06

【手続補正音】

【提出日】平成11年5月14日(1999. 5. 14)

【手続補正1】

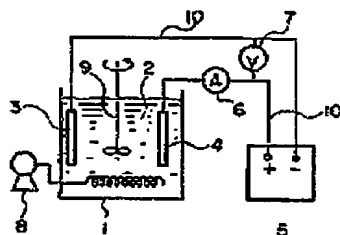
【補正対象音類名】図面

【補正対象項目名】図4

【補正方法】変更

【補正内容】

【図4】



- |          |       |
|----------|-------|
| 3 陰極板    | 7 電圧計 |
| 4 陽極(製品) | 8 冷却機 |
| 5 電源     | 9 攪拌機 |
| 6 電流計    | 10 加熱 |